

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08J 9/14		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/61519
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Dezember 1999 (02.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03360		(81) Bestimmungsstaaten: JP, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Mai 1999 (15.05.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 22 944.5 22. Mai 1998 (22.05.98) DE 198 22 945.3 22. Mai 1998 (22.05.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder: SOLVAY FLUOR UND DERIVATE GMBH [DE/DE]; Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).			
(72) Erfinder: KRÜCKE, Werner; Ferdinand-Wallbrecht-Strasse 52, D-30163 Hannover (DE). ZIPFEL, Lothar; Ilseder Ring 11, D-30880 Laatzen (DE).			
(74) Anwalt: LAUER, Dieter; Solvay Pharmaceuticals GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).			
(54) Title: THE PRODUCTION OF POLYURETHANE FOAMS AND FOAMED THERMOPLASTIC SYNTHETIC MATERIALS			
(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON POLYURETHANSCHÄUMEN UND GESCHÄUMTEN THERMOPLASTISCHEN KUNSTSTOFFEN			
(57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing polyurethane foames and foamed thermoplastic synthetic materials, especially polystyrene, polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, and PET. A composition is used as an expanding agent. Said composition contains and or is comprised of pentafluorobutane, preferably pentafluorobutane (HFC-365mfc) and of at least one additional expanding agent selected from the group comprising difluoromethane (HFC-32); difluoroethane, preferably 1,1-difluoroethane (HFC-152a); 1,1,2,2-tetrafluoroethane (HFC-134); 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a); hexafluoropropane, preferably 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236fa); 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236ea); heptafluoropropane, preferably 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC-227ea); and light optionally halogenated hydrocarbons; and light, optionally halogenated ether.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen und von geschäumten thermoplastischen Kunststoffen, insbesondere von Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid und PET. Als Treibmittel wird eine Zusammensetzung verwendet, die Pentafluorbutan, vorzugsweise Pentafluorbutan (HFC-365mfc) und mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Difluormethan (HFC-32); Difluorethan, vorzugsweise 1,1-Difluorethan (HFC-152a); 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134); 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); Hexafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236ea); Heptafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea), niedrigsiedende, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe; niedrigsiedende, gegebenenfalls halogenierte Ether enthält oder daraus besteht.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Herstellung von Polyurethanschäumen und geschäumten thermoplastischen Kunststoffen

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen und von geschäumten, thermoplastischen Kunststoffen.

Polyurethanschäumstoffe werden als wärme- bzw. geräuschdämmende Baumaterialien eingesetzt. Die Herstellung von Ein- und Mehrkomponentenpolyurethanschäumen mit Treibmitteln auf Basis von verflüssigtem CO₂ wird in der WO 96/14354 offenbart.

Geschäumte thermoplastische Kunststoffe können, beispielsweise in Form von Platten, als wärme- bzw. geräuschisolierendes Bauteil eingesetzt werden. Die US-A 5,276,063 offenbart ein Verfahren zur Herstellung extrudierter, geschlossenzelliger alkenylaromatischer Polymere unter Verwendung eines Treibmittelgemisches, welches 1,1-Difluoroethan sowie ein weiteres Treibmittel mit geringerem Dampfdruck und noch höherer Löslichkeit im geschmolzenen Polymer vorsieht. Geeignete alkenylaromatische Polymere sind beispielsweise Polymere von Styrol, Alpha-Methylstyrol, Ethylstyrol, Vinylbenzol, Vinyltoluol, Chlorstyrol und Bromstyrol. Diese Polymere können gewünschtenfalls Copolymere wie Acrylsäure, Acrylnitril oder Butadien aufweisen. Die US-A 5,204,169 offenbart die Herstellung von geschäumten thermoplastischen Polymeren wie Polystyrol unter Verwendung von polyfluorierten Kohlenwasserstoffen mit 2 C-Atomen. Das geschäumte Material eignet sich insbesondere für die Nahrungsmittelverpackung. Die EP-A-

0 436 847 offenbart die Herstellung von geschäumten thermoplastischen Formkörpern auf Basis von Polyphenylenether-Harzen. Als Treibmittel werden Kohlenwasserstoffe empfohlen. Als brauchbar werden auch halogenierte Kohlenwasserstoffe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen erwähnt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen mittels eines ausgewählten, neuartigen, vorteilhaften Treibmittels anzugeben. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es weiterhin, ein Verfahren zur Herstellung von geschäumten thermoplastischen Kunststoffen mittels eines neuartigen, vorteilhaften Treibmittels anzugeben. Diese Aufgaben werden durch das Verfahren und die Treibmittel der vorliegenden Erfindung gelöst.

Ausgangspunkt war die überraschende Erkenntnis, daß Pentafluorbutan, besonders 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) im Gemisch mit bestimmten weiteren Treibmitteln eine für die Herstellung von Polyurethanschaumstoffen und geschäumten thermoplastischen Kunststoffen sehr gut geeignete Zusammensetzung liefert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen und geschäumten thermoplastischen Kunststoffen mit Hilfe eines Treibmittels sieht vor, daß man als Treibmittel eine Zusammensetzung verwendet, die a) Pentafluorbutan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) und b) mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend niedrigsiedende, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether; Difluormethan (HFC-32); Difluorethan, vorzugsweise 1,1-Difluorethan (HFC-152a); 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134); 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); Hexafluorpropan, vorzugsweise 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236ea) oder

1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); und Heptafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea) enthält oder daraus besteht.

Gemäß einer Ausführungsform verwendet man ein Treibmittel, welches 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan sowie mindestens eines der unter b) genannten Treibmittel aufweist.

Bevorzugt ist die Ausführungsform, welche 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan als unter a) genannte Komponente aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht deshalb bevorzugt vor, daß man als Treibmittel eine Zusammensetzung verwendet, die 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) und mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend niedrigsiedende, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether; Difluormethan (HFC-32); Difluorethan, vorzugsweise 1,1-Difluorethan (HFC-152a); 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134); 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); Hexafluorpropan, vorzugsweise 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236ea) oder 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); und Heptafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea) enthält oder daraus besteht.

Der Begriff "niedrigsiedende, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether" bedeutet Verbindungen mit einem Siedepunkt unterhalb von 70 °C, vorzugsweise unterhalb von 55 °C. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind solche mit 2 bis 6 C-Atomen, z. B. Ethan, Propan, Butan, Pentan, Cyclopentan und Hexan sowie deren Gemische. Dabei können isomerenreine Verbindungen oder Gemische von verschiedenen Isomeren eingesetzt werden. Unter "Butan" werden Gemische von

n-Butan und i-Butan verstanden. Solche Gemische sind handelsüblich. Reines n-Butan oder i-Butan oder deren Gemisch in beliebiger Zusammensetzung ist auch verwendbar, aber sehr teuer. Analoges gilt für höhere Homologe wie Pentan etc. Ein brauchbarer halogenierter Kohlenwasserstoff ist z. B. CH_2Cl_2 .

Die Treibmittelzusammensetzungen enthalten vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-% 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, insbesondere 10 bis 70 Gew.-%.

Gut geeignet zur Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren sind auch Treibmittelzusammensetzungen, die zusätzlich zu HFC-365mfc und einem oder mehreren der oben unter b angegebenen Treibmittel, wie Fluorkohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffe, außerdem verflüssigtes Kohlendioxid enthalten. Vorzugsweise sind dann 2 bis 50 Gew.-% an CO_2 in der Treibmittelzusammensetzung enthalten. Außerdem kann die Treibmittelzusammensetzung noch bis zu 30 Gew.-% an Zusätzen enthalten, welche die Eigenschaften des herzustellenden Kunststoffes modifizieren.

Sehr gut geeignet als Treibmittel sind z. B. die folgenden Zusammensetzungen, die enthalten oder bestehen können aus (Beispiele für Zusammensetzungen mit Angabe der Gewichtsteile in Klammern):

- HFC-365mfc und HFC-152a (70:30);
- HFC-365mfc und HFC-32 (70:30);
- HFC-365mfc, HFC-152a und CO_2 (60:30:10);
- HFC-365mfc, HFC-32 und CO_2 (60:30:10);
- HFC-365mfc, HFC-152a und Butan (60:30:10);
- HFC-365mfc, HFC-32 und Butan (60:30:10);
- HFC-365mfc, HFC-152a und HFC-134a (60:25:15);
- HFC-365mfc, HFC-32 und HFC-134a (60:25:15);
- HFC-365mfc und Dimethylether (80:20);

- HFC-365mfc und Pentan (50:50);
- HFC-365mfc und Propan (70:30);
- HFC-365mfc und Ethan (90:10);
- HFC-365mfc, Pentan und CO₂ (45:45:10);
- HFC-365mfc, Butan und CO₂ (50:40:10);
- HFC-365mfc, Propan und CO₂ (70:20:10);
- HFC-365mfc, Ethan und CO₂ (90:5:5).

Bevorzugte Treibmittelzusammensetzungen enthalten 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und Difluormethan und/oder 1,1-Difluorethan, oder sie bestehen aus diesen Verbindungen. Ganz besonders setzt man Zusammensetzungen ein, welche 10 bis 70 Gew.-% des HFC-365mfc und 90 bis 30 Gew.-% des HFC-152a und/oder HFC-32 enthalten oder daraus bestehen.

Im folgenden wird die Herstellung der PU-Schäume weiter erläutert.

Zu den hervorragend gut brauchbaren Flammschutzmitteln gehören beispielsweise reaktive Flammschutzmittel wie bromierte Polyole. Ebenfalls geeignet sind Flammschutzmittel auf Basis von organischen Phosphorverbindungen, beispielsweise Phosphatester und Phosphonester. Diese weisen organische Gruppen auf, die auch durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein können. Die organischen Gruppen können aliphatischen oder aromatischen Charakter aufweisen. Sehr gut geeignet sind Phosphatester und Phosphonatester, die durch drei C1-C6-Alkylgruppen, die ein oder zwei Halogenatome aufweisen können, substituiert sind, beispielsweise Trischlorisopropylphosphat, Trischlorethylphosphat, Trischlorpropylphosphat, Dimethylethylphosphat, Trisdichlorisopropylphosphat, Dimethylmethylphosphonat, vorzugsweise Trischlorpropylphosphat.

Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen sieht vor, daß, sofern a) HFC-365mfc und b) 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea), aber kein CO₂, niedrigsiedende, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether oder halogenierte Ether enthalten sind, die Treibmittelzusammensetzung weniger als 50 Gew.-% an 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und mehr als 50 Gew.-% an 1,1,1,2-Tetrafluorethan; 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan; 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan enthält oder daraus besteht.

Die effektive Menge an Treibmittelzusammensetzung, die man im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzt, kann durch einfache Handversuche ermittelt werden. Vorteilhaft wird die Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung aus zu verschäumendem Kunststoff bzw. den Vorprodukten (Polyol, Isocyanat, Hilfsmittel) und Treibmittelzusammensetzung, eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind im wesentlichen geschlossenzellige Polyurethanschaumstoffe, die durch einen Gehalt der im erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendenden Treibmittelzusammensetzung in den Zellen gekennzeichnet ist.

Man kann erfindungsgemäß Hart-, aber auch Weichschaumstoffe auf Isocyanat-Basis herstellen. Die Herstellung solcher Schaumstoffe und die dafür verwendbaren Grundmaterialien und die Art der Schaumherstellung werden in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 381 986; in "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Auflage, Band A21, Seiten 665 - 680; den internationalen Patentanmeldungen WO 92/00345, 96/30439, 96/14354 und der deutschen Offenlegungsschrift

DE 44 22 714 A1 offenbart. Man setzt Polyisocyanate beispielsweise mit 2 bis 4 Isocyanat-Gruppen ein.

Sie weisen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 18 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 15 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15 C-Atomen auf. Technisch besonders bevorzugte Ausgangskomponenten sind beispielsweise 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Polymethylenpolyphenylisocyanat und deren Mischungen. Es können auch sogenannte "modifizierte Polyisocyanate" eingesetzt werden, welche Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen enthalten.

Weitere Ausgangskomponenten sind Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen. Es handelt sich insbesondere um Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10.000, welche vorzugsweise 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisen und außerdem Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisen können.

Gegebenenfalls können weitere Hilfs- und Zusatzmittel mitverwendet werden. Beispielsweise kann man zusätzlich chemische Treibmittel wie Wasser bzw. andere leicht flüchtige organische Substanzen als physikalisches Treibmittel einsetzen. Einsetzbar sind auch Katalysatoren wie beispielsweise tertiäre Amine, wie Dimethylcyclohexylamin, und/oder organische Metallverbindungen wie beispielsweise Zinnsalze von Carbonsäuren. Es können oberflächenaktive Zusatzstoffe wie Emulgatoren oder Schaumstabilisatoren, beispielsweise Siloxanpolyethercopolymere eingesetzt werden, Reaktionsverzögerer, Zellregler wie Paraffine, Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane, Pigmente, Farbstoffe, Flammenschutzmittel wie Phosphat-

ester oder Phosphonatester, wie beispielsweise Trischlorisopropylphosphat. Einsetzbar sind weiterhin Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher, Füllstoffe, Farbstoffe, Antistatika, Nukleisierungsmittel, Porenreglersubstanzen oder biozid wirksame Wirkstoffe.

Gut geeignete Katalysatoren sind beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 96/14354 genannt. Dazu zählen organische Amine, Aminoalkohole und Aminoether wie Morpholinverbindungen, beispielsweise Dimethylcyclohexylamin, Diethanolamin, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropyl-ether, 2-Dimethylaminoethylether, 2,2-Dimorpholinodiethylether, N,N-Dimethylaminoethylmorpholin, N-Dimethylmorpholin. Auch metallorganische Verbindungen wie beispielsweise Zinn-, Kobalt- oder Eisenverbindungen sind brauchbar als Katalysator. Einsetzbar ist beispielsweise Zinndioctoat, Kobaltnaphthenat, Dibutylzinndilaurat und Eisenacetylacetat.

Die Treibmittel können Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten wie Wasser, einen oder mehrere Katalysatoren, Flammenschutzmittel, Emulgatoren, Schaumstabilisatoren, Bindemittel, Vernetzungsmittel, UV-Stabilisatoren, Nukleierungsmittel und gegebenenfalls weitere Treibgase. Das Treibmittel kann z. B. den Propolymeren aus Polyol und Poly- oder Diisocyanat zugesetzt werden, welches dann verschäumt wird.

Vorteilhaft am erfindungsgemäßen Verfahren ist zunächst, daß die angewendete Treibmittelzusammensetzung, die ebenfalls zur Erfindung gehört, günstige Eigenschaften im Hinblick auf ODP, GWP und Photosmog besitzt. Verglichen mit Polyurethanschaumstoffen, die mit reinen Kohlenwasserstoffen als Treibmittel hergestellt worden sind, zeichnen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schaumstoffe durch eine bessere Wärmeleitzahl aus.

Ein besonderer Vorteil der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyurethanschaumstoffe kommt bei tieferen Temperaturen, zumeist unterhalb von etwa 15 °C, zum Tragen. Erstaunlicherweise besitzen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyurethanschaumstoffe nicht nur eine günstigere Wärmeleitzahl (d. h. der Wärmeübergang ist niedriger) als Schaumstoffe, die aus reinen Kohlenwasserstoffen hergestellt wurden, sondern selbst gegenüber Schaumstoffen, die mit reinem Pentafluorbutan (HFC-365mfc) ist die Wärmeleitzahl geringer. In weitgehend geschlossenzelligen Polyurethanschaumstoffen, die mit Treibmittelgemischen, welche Pentafluorbutan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und mindestens 1 der obengenannten weiteren Treibmittel aufweisen, macht sich bezüglich der Wärmeleitzahl, d. h. der Wärmedämmungsfähigkeit ein synergistischer Effekt der verwendeten Treibmittelmischungen bemerkbar. Die unter Verwendung von Pentafluorbutan, vorzugsweise HFC-365mfc und mindestens einem weiteren der oben angegebenen Treibmittel erhältlichen Polyurethanschaumstoffe eignen sich infolgedessen besonders gut zur Dämmung gegen Kälte in einem Temperaturbereich unterhalb von etwa 15 °C.

Im folgenden wird die Herstellung thermoplastischer Schäume weiter erläutert.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man beispielsweise die in den oben erwähnten US-Patenten 5,204,169 und 5,276,063 genannten thermoplastischen Kunststoffe auf Basis von polymeren Alkenylaromaten und die in der EP-A-0 436 847 genannten thermoplastischen, auf Basis von Polyphenylenether-Verbindungen basierenden Kunststoffe verschäumen. Verschäumbar sind auch thermoplastische Kunststoffe auf Basis von Polyethylen, Polyvinylchlorid (PVC) und Polyethylenterephthalat (PET) und Polypropylen. Besonders bevorzugt setzt man im erfindungsgemäßen Verfahren zu verschäumende thermoplastische

Kunststoffe auf Basis von Polystyrol, Polyethylen und Polypropylen ein. Ganz besonders bevorzugt ist es, als thermoplastischen Kunststoff Polystyrol einzusetzen.

Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Kunststoffen auf Basis von Polystyrol oder Polyethylen sieht vor, daß, sofern a) HFC-365mfc und b) 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea), aber kein CO₂ enthalten sind, die Treibmittelzusammensetzung weniger als 50 Gew.-% an 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und mehr als 50 Gew.-% an 1,1,1,2-Tetrafluorethan; 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan; 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan enthält oder daraus besteht. Die gleiche Maßgabe gilt auch für diese Ausführungsform, sofern kein weiteres Treibmittel aus der Gruppe der niedrigsiedenden, gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffe, Chlor und Halogenether enthalten ist. Bezüglich bevorzugter Treibmittel gelten die oben für PU-Schäume gemachten Ausführungen.

Vorteilhaft wird die Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung aus zu verschäumendem thermoplastischem Kunststoff und Treibmittelzusammensetzung, eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Treibmittelzusammensetzung, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden kann. Sie enthält oder besteht aus a) Pentafluorbutan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) und b) mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend niedrigsiedende, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether; Difluormethan (HFC-32); Difluorethan, vorzugsweise Difluorethan (HFC-152a); 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134);

1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); Hexafluorpropan, vorzugsweise 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236ea) oder 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); und Heptafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea). Eine bevorzugte Zusammensetzung enthält oder besteht aus: a) 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) und b) mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethan, Propan, Butan, Pentan; Difluormethan (HFC-32); Difluorethan (HFC-152a); 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134); 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); und 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea). Sie enthält vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 70 Gew.-% an 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc).

Sehr gut geeignete Zusammensetzungen enthalten oder bestehen aus: HFC-365mfc und HFC-152a; HFC-365mfc und HFC-32; HFC-365mfc, HFC-152a und CO₂; HFC-365mfc, HFC-32 und CO₂; HFC-365mfc, HFC-152a und Butan; HFC-365mfc, HFC-32 und Butan; HFC-365mfc, HFC-152a und HFC-134a; HFC-365mfc, HFC-32 und HFC-134a; HFC-365mfc und Dimethylether; HFC-365mfc und Pentan; HFC-365mfc und Propan; HFC-365mfc und Ethan; HFC-365mfc, Pentan und CO₂; HFC-365mfc, Butan und CO₂; HFC-365mfc, Propan und CO₂; HFC-365mfc, Ethan und CO₂.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Treibmittelzusammensetzung 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) und Difluormethan und/oder 1,1-Difluorethan (HFC-152a), oder sie besteht aus diesen Verbindungen. Insbesondere sind 10 bis 70 Gew.-% 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 90 bis 30 Gew.-% 1,1-Difluorethan oder Difluormethan enthalten, oder sie besteht aus diesen Komponenten in den angegebenen Mengenbereichen.

Die Treibmittelzusammensetzung kann auch noch 2 bis 50 Gew.-% verflüssigtes Kohlendioxid enthalten.

Eine Ausführungsform der Treibmittelzusammensetzung sieht vor, daß, sofern a) HFC-365mfc und b) 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa; oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea), aber kein CO₂ enthalten sind, die Treibmittelzusammensetzung weniger als 50 Gew.-% an 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und mehr als 50 Gew.-% an 1,1,1,2-Tetrafluorethan; 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan; 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan enthält oder daraus besteht. Die gleiche Maßgabe gilt auch für diese Ausführungsform, sofern kein weiteres Treibmittel aus der Gruppe der niedrigsiedenden, gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether enthalten ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind im wesentlichen geschlossenzellige, geschäumte Kunststoffe, die durch einen Gehalt der erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung in den Zellen gekennzeichnet ist. Insbesondere handelt es sich um im wesentlichen geschlossenzellige, geschäumte, thermoplastische Kunststoffe, vorzugsweise auf Basis von Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen, PVC oder PET, insbesondere Polystyrol.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen thermoplastischen Schaumstoffe weisen den Vorteil auf, daß sie, verglichen mit der Verwendung von beispielsweise HFC-134a als Treibmittel, eine verbesserte Geschlossenzelligkeit aufweisen. Bei Polystyrol ist eine verbesserte Verarbeitbarkeit der Polystyrolschmelze im Vergleich zu der alleinigen Verwendung von HFC-134a festzustellen. Die erfindungsgemäßen Treibmittel weisen eine ausreichende Löslichkeit auf. Die erfin-

dungsgemäßen Treibmittel haben kein ODP und ein geringes GWP. Der Einfluß auf die Bildung von Photosmog ist äußerst gering.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Schaumstoffe sind verbesserte Eigenschaften in bezug auf die Wärmeleitfähigkeit. In den Zellen des Schaumstoffes ist, verglichen mit der alleinigen Verwendung von HFC-134a, HFC-152a und HFC-32 als Treibmittel, ein erhöhter Restgehalt an Treibmittel vorhanden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Beispiel 1:

Herstellung von PU-Schaumstoffen

Zur Herstellung des PUR-Schaumstoffes wurde als eine Ausgangskomponente eine Polyolmischung, bestehend aus 40 Gewichtsteilen eines Ethylendiamin/Propylenoxid-Polyethers (OH-Zahl 480), 60 Gewichtsteile eines Sorbitol/Glycerin/Propylenoxid-Polyethers (OHZ 490), 1 Gewichtsteil Schaumstabilisator (Typ DC 193 der Dow Corning Corp.) und 1,5 Gewichtsteile Dimethylcyclohexylamin eingesetzt. Diphenylmethandiisocyanat wurde als Isocyanatkomponente in einer um 10 Gew.-% erhöhten stöchiometrischen Menge eingesetzt.

Die PUR-Schaumstoffe wurden auf einer Niederdruckanlage mit einer Austragsleistung von ca. 8 kg/min, mit der eine Dosierung von 3 Komponenten möglich ist, hergestellt. Als Mischaggregat diente ein statischer Mischer.

a) Verwendung von HFC-365mfc/152a

Erfindungsgemäß wurde eine Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 30 Gewichtsteilen, bezogen auf Polyolkom-

ponente, eingesetzt. Erfindungsgemäß bestand die Treibmittelzusammensetzung aus 70 Gewichtsteilen HFC-365mfc und 30 Gewichtsteilen HFC-152a. Zusätzlich wurde 1 Gewichtsteil Wasser als chemisches Treibmittel mitverwendet. Mit der erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung wurde ein PUR-Hartschaumstoff mit einer feinzelligen Struktur und einer Dichte von ca. 32 kg/m³ mit geringer Schrumpfung hergestellt.

b) Verwendung von HFC-365mfc/32

Erfindungsgemäß wurde eine Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 30 Gewichtsteilen, bezogen auf Polyolkomponente, eingesetzt. Erfindungsgemäß bestand die Treibmittelzusammensetzung aus 80 Gewichtsteilen HFC-365mfc und 20 Gewichtsteilen HFC-32. Zusätzlich wurde 1 Gewichtsteil Wasser als chemisches Treibmittel mitverwendet. Mit dieser erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung wurde ein PUR-Hartschaumstoff mit einer feinzelligen Struktur und einer Dichte von ca. 28 kg/m³ mit geringer Schrumpfung hergestellt.

c) Verwendung von HFC-365mfc/152a/CO₂

Erfindungsgemäß wurde eine Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 22 Gewichtsteilen, bezogen auf Polyolkomponente, eingesetzt. Erfindungsgemäß bestand die Treibmittelzusammensetzung aus 70 Gewichtsteilen HFC-365mfc und 30 Gewichtsteilen HFC-152a. Zusätzlich zur erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung wurde gemäß - DE 44 39 082 - 8 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid mitverwendet. Ferner wurde 1 Gewichtsteil Wasser als chemisches Treibmittel mitverwendet.

Mit der erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung wurde ein PUR-Hartschaumstoff mit einer feinzelligen Struktur und einer Dichte von ca. 26 kg/m³ mit geringer Schrumpfung hergestellt.

Beispiel 2:

Herstellung eines Polystyrol-Schaumstoffes

a) Verwendung von HFC-365mfc/152a

Es wurden 200 kg Polystyrol (Schmelzindex 3,0 - 110) mit 2 kg Talkum als Nukleierungsmittel vermischt und diese Mischung in eine übliche Extruderanlage eindosiert und aufgeschmolzen. In die Schmelzzone des Extruders wurden über eine Einspritzdüse in die Polystyrolschmelze ca. 8 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Treibmittels, bezogen auf das Polystyrol, eindosiert. Die erfindungsgemäße Treibmittelmischung enthielt 30 Gew.-% HFC-365mfc und 70 Gew.-% HFC-152a.

In der Mischzone wurde die Polystyrolschmelze mit der erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung homogen vermischt und anschließend die erhaltene Mischung über eine Düse extrudiert. Man erhielt einen geschlossenzelligen Schaumstoff von gleichmäßiger, feinzelliger Struktur.

Es wurden sowohl Polystyrol-Schaumfolien als auch Polystyrol-Schaumplatten erfindungsgemäß hergestellt. Eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrol-Schaumfolie besaß eine Dichte von 38 kg/m³, eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrol-Schaumplatte eine Dichte von 35 kg/m³.

b) Verwendung von HFC-365mfc/32

Wie unter Beispiel 2a) beschrieben, wurde in eine Polystyrolschmelze ca. 6 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Treibmittels, bezogen auf Polystyrol, eindosiert. Die erfindungsgemäße Treibmittelzusammensetzung enthielt 30 Gew.-% HFC-365mfc und 70 Gew.-% HFC-32.

Eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrolfolie besaß eine Dichte von 42 kg/m³, eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrol-Schaumplatte eine Dichte von 39 kg/m³.

c) Verwendung von HFC-365mfc/134a/152a

Wie unter Beispiel 2a) beschrieben, wurde in eine Polystyrolschmelze ca. 8,5 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Treibmittels, bezogen auf Polystyrol, eindosiert. Die erfindungsgemäße Treibmittelzusammensetzung enthielt 30 Gewichtsteile HFC-365mfc, 14 Gewichtsteile HFC-134a und 56 Gewichtsteile HFC-152a.

Eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrolfolie besaß eine Dichte von 40 kg/m³, eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrol-Schaumplatte eine Dichte von 38 kg/m³.

d) Verwendung von HFC-365mfc/152a/CO₂

Wie unter Beispiel 2a) beschrieben, wurde in eine Polystyrolschmelze ca. 5,5 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Treibmittels, bezogen auf Polystyrol, eindosiert. Die erfindungsgemäße Treibmittelzusammensetzung enthielt 30 Gewichtsteile HFC-365mfc, 70 Gewichtsteile HFC-152a. Zusätzlich zur erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung wurde gemäß - DE 44 39 082 - 8 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid mitverwendet.

Eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrolfolie besaß eine Dichte von 36 kg/m^3 , eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrol-Schaumplatte eine Dichte von 33 kg/m^3 .

Beispiel 3:

Herstellung eines Polyethylen-Schaumstoffes

a) Verwendung von HFC-365mfc/152a

200 kg Polyethylen (Schmelzindex 3,5 - 150) wurden unter ähnlichen Bedingungen, wie in Beispiel 2 für Polystyrol beschrieben, extrudiert. Es wurden ca. 9 Gewichtsteile einer Treibmittelmischung, bezogen auf Polyethylen, eingebracht. Erfindungsgemäß wurde eine Treibmittelzusammensetzung aus 30 Gewichtsteilen HFC-365mfc und 70 Gewichtsteilen HFC-152a eingesetzt. Es wurde ein feinzelliger Polyethylen-Schaumstoff mit geringer Schrumpfung erhalten. Das erfindungsgemäß hergestellte Polyethylen-Schaumrohr wies eine Dichte von 38 kg/m^3 auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen und von geschäumten thermoplastischen Kunststoffen durch Verschäumen eines thermoplastischen Kunststoffes mit Hilfe eines Treibmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man als Treibmittel eine Zusammensetzung verwendet, die a) Pentafluorbutan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) und b) mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend niedrigsiedende, gegebenenfalls halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether; Difluormethan (HFC-32); Difluorethan, vorzugsweise 1,1-Difluorethan (HFC-152a); 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134); 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); Hexafluorpropan, vorzugsweise 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236ea) oder 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); Heptafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea) enthält oder daraus besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Zusammensetzungen einsetzt, die 5 bis 95 Gew.-% HFC-365mfc enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Treibmittel eine der folgenden Zusammensetzungen einsetzt, die enthalten oder bestehen aus: HFC-365mfc und HFC-152a; HFC-365mfc und HFC-32; HFC-365mfc, HFC-152a und CO₂; HFC-365mfc, HFC-32 und CO₂; HFC-365mfc, HFC-152a und Butan; HFC-365mfc, HFC-32 und Butan; HFC-365mfc, HFC-152a und HFC-134a; HFC-365mfc, HFC-32 und HFC-134a; HFC-365mfc und Dimethylether; HFC-365mfc und Pentan; HFC-365mfc und Propan; HFC-365mfc und Ethan; HFC-365mfc, Pentan und CO₂; HFC-365mfc,

Butan und CO₂; HFC-365mfc, Propan und CO₂; HFC-365mfc, Ethan und CO₂.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Zusammensetzungen einsetzt, die 10 bis 70 Gew.-% HFC-365mfc und 90 bis 30 Gew.-% der anderen Komponente(n), insbesondere HFC-32 und/oder HFC-152a enthalten oder daraus bestehen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibmittelzusammensetzung zusätzlich 2 bis 50 Gew.-% CO₂ enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibmittelzusammensetzung bis zu 30 Gew.-% an die Eigenschaften des Kunststoffes modifizierende Zusätze enthält, insbesondere Flammenschutzmittel oder Weichmacher.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als thermoplastischen Kunststoff Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid oder PET (Polyethylenterephthalat), einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als thermoplastischen Kunststoff Polystyrol einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung aus zu verschäumendem thermoplastischem Kunststoff und Treibmittelzusammensetzung, einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 1

bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung aus Polyurethan und Treibmittelzusammensetzung, einsetzt.

11. Treibmittelzusammensetzung, enthaltend oder bestehend aus: a) Pentafluorbutan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) und b) mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether; Difluormethan (HFC-32); Difluorethan, vorzugsweise Difluorethan (HFC-152a); 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134); 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); Hexafluorpropan, vorzugsweise 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236ea) oder 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); und Heptafluorpropan 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea).

12. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 11, daß sie 5 bis 95 Gew.-% HFC-365mfc enthält.

13. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 11, enthaltend oder bestehend aus: HFC-365mfc und HFC-152a; HFC-365mfc und HFC-32; HFC-365mfc, HF-152a und CO₂; HFC-365mfc, HFC-32 und CO₂; HFC-365mfc, HFC-152a und Butan; HFC-365mfc, HFC-32 und Butan; HFC-365mfc, HFC-152a und HFC-134a; HFC-365mfc, HFC-32 und HFC-134a; HFC-365mfc und Dimethylether; HFC-365mfc und Pentan; HFC-365mfc und Propan; HFC-365mfc und Ethan; HFC-365mfc, Pentan und CO₂; HFC-365mfc, Butan und CO₂; HFC-365mfc, Propan und CO₂; HFC-365mfc, Ethan und CO₂.

14. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 70 Gew.-% 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) und 90 bis 30 Gew.-% der anderen Komponente(n), vorzugsweise Difluormethan (HFC-32) und/oder 1,1-Difluorethan (HFC-152a) enthalten oder daraus bestehen.

15. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2 bis 50 Gew.-% verflüssigtes CO₂ enthält.

16. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 11, mit der Maßgabe, daß, sofern a) 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und b) 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea), aber kein CO₂ enthalten sind, die Treibmittelzusammensetzung weniger als 50 Gew.-% an 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und mehr als 50 Gew.-% an 1,1,1,2-Tetrafluorethan; 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan; 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan enthält oder daraus besteht.

17. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Kunststoffen auf Basis von Polystyrol oder Polyethylen, mit der Maßgabe, daß, sofern a) 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und b) 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea), aber kein CO₂ enthalten sind, die Treibmittelzusammensetzung weniger als 50 Gew.-% an 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und mehr als 50 Gew.-% an 1,1,1,2-Tetrafluorethan; 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan; 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan enthält oder daraus besteht.

18. Vorwiegend geschlossenzelliger, geschäumter, thermoplastischer Kunststoff, vorzugsweise auf Basis von Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen, PVC oder PET, insbesondere Polystyrol, gekennzeichnet durch eine Treibmittelzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 11 bis 16 in den geschlossenen Zellen.

19. Vorwiegend geschlossenzellige Polyurethanschäume, gekennzeichnet durch einen Gehalt einer Treibmittelzusammensetzung, die a) Pentafluorbutan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc), und b) mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend niedrigsiedende, gegebenenfalls halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether; Difluormethan (HFC-32); Difluorethan, vorzugsweise 1,1-Difluorethan (HFC-152a); 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134); 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); Hexafluorpropan, vorzugsweise 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236ea) oder 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); Heptafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea) enthält oder daraus besteht.

20. Treibmittelgemisch, verwendbar zur Herstellung von PU-Schaumstoffen mit verbesserten Eigenschaften bezüglich der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen, enthaltend oder bestehend aus 1 bis <50 Gew.-% 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und >50 bis 99 Gew.-% mindestens eines Fluorkohlenwasserstoffes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,1,1,2-Tetrafluorethan, 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan, 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan und 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/03360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08J9/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 348 681 A (DESBINDRAS DANIEL ET AL) 20 September 1994 (1994-09-20) claim 1 ---	11, 12
A	WO 96 14354 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE ;KRUECKE WERNER (DE)) 17 May 1996 (1996-05-17) page 5, line 6 - page 6, line 10 ---	1, 3, 5
X	EP 0 742 250 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 13 November 1996 (1996-11-13) page 3, line 12 - line 13 ---	1-4, 6, 10-14, 16, 20
X	WO 97 31989 A (DU PONT) 4 September 1997 (1997-09-04) page 3, line 3; claim 2 page 8, line 10 ---	1, 7, 11
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 1999

Date of mailing of the international search report

15/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/03360

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 98 27145 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE ;ZIPFEL LOTHAR (DE); KRUECKE WERNER (DE)) 25 June 1998 (1998-06-25) the whole document ----	1-20
P,X	WO 98 39378 A (BARTHELEMY PIERRE ;BUYLE OLIVIER (BE); DOURNEL PIERRE (BE); SOLVAY) 11 September 1998 (1998-09-11) page 4, line 30 - page 5, line 11; claims 1-12; examples 1-8 -----	1-4, 7-14, 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03360

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5348681	A	20-09-1994	FR 2694942 A	25-02-1994
			CA 2101014 A	22-02-1994
			DE 4326469 A	24-02-1994
			GB 2270700 A, B	23-03-1994
			IT 1261236 B	09-05-1996
			JP 6166894 A	14-06-1994
			JP 8026351 B	13-03-1996
<hr/>				
WO 9614354	A	17-05-1996	DE 4439082 A	09-05-1996
			DE 19502708 A	01-08-1996
			AT 164864 T	15-04-1998
			CN 1158626 A	03-09-1997
			DE 59501858 D	14-05-1998
			EP 0766713 A	09-04-1997
			ES 2117451 T	01-08-1998
			JP 10508626 T	25-08-1998
			PL 320000 A	01-09-1997
<hr/>				
EP 0742250	A	13-11-1996	DE 19541013 A	14-11-1996
			NO 961903 A	13-11-1996
			PL 314169 A	25-11-1996
<hr/>				
WO 9731989	A	04-09-1997	AU 1980297 A	16-09-1997
			EP 0883662 A	16-12-1998
<hr/>				
WO 9827145	A	25-06-1998	DE 19725360 A	25-06-1998
<hr/>				
WO 9839378	A	11-09-1998	BE 1010956 A	02-03-1999
			AU 6726498 A	22-09-1998
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03360

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08J9/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 348 681 A (DESBIENDRAS DANIEL ET AL) 20. September 1994 (1994-09-20) Anspruch 1	11,12
A	WO 96 14354 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE ;KRUECKE WERNER (DE)) 17. Mai 1996 (1996-05-17) Seite 5, Zeile 6 - Seite 6, Zeile 10	1,3,5
X	EP 0 742 250 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 13. November 1996 (1996-11-13) Seite 3, Zeile 12 - Zeile 13	1-4,6, 10-14, 16,20
X	WO 97 31989 A (DU PONT) 4. September 1997 (1997-09-04) Seite 3, Zeile 3; Anspruch 2 Seite 8, Zeile 10	1,7,11

	---/---	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 98 27145 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE ;ZIPFEL LOTHAR (DE); KRUECKE WERNER (DE)) 25. Juni 1998 (1998-06-25) das ganze Dokument ----	1-20
P,X	WO 98 39378 A (BARTHELEMY PIERRE ;BUYLE OLIVIER (BE); DOURNEL PIERRE (BE); SOLVAY) 11. September 1998 (1998-09-11) Seite 4, Zeile 30 - Seite 5, Zeile 11; Ansprüche 1-12; Beispiele 1-8 -----	1-4, 7-14,19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03360

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5348681 A	20-09-1994	FR 2694942 A	25-02-1994
		CA 2101014 A	22-02-1994
		DE 4326469 A	24-02-1994
		GB 2270700 A,B	23-03-1994
		IT 1261236 B	09-05-1996
		JP 6166894 A	14-06-1994
		JP 8026351 B	13-03-1996
WO 9614354 A	17-05-1996	DE 4439082 A	09-05-1996
		DE 19502708 A	01-08-1996
		AT 164864 T	15-04-1998
		CN 1158626 A	03-09-1997
		DE 59501858 D	14-05-1998
		EP 0766713 A	09-04-1997
		ES 2117451 T	01-08-1998
		JP 10508626 T	25-08-1998
		PL 320000 A	01-09-1997
EP 0742250 A	13-11-1996	DE 19541013 A	14-11-1996
		NO 961903 A	13-11-1996
		PL 314169 A	25-11-1996
WO 9731989 A	04-09-1997	AU 1980297 A	16-09-1997
		EP 0883662 A	16-12-1998
WO 9827145 A	25-06-1998	DE 19725360 A	25-06-1998
WO 9839378 A	11-09-1998	BE 1010956 A	02-03-1999
		AU 6726498 A	22-09-1998

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspro)